

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-77671

(P2003-77671A)

(43)公開日 平成15年3月14日(2003.3.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テコード*(参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	4 J 0 3 2
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B
			D
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 23 頁)			

(21)出願番号 特願2001-265372(P2001-265372)

(22)出願日 平成13年9月3日(2001.9.3)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 鈴木 幸一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72)発明者 妹尾 章弘

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74)代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外2名)

最終頁に続く

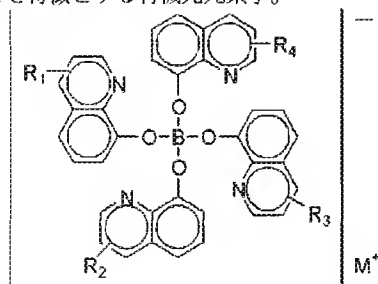
(54)【発明の名称】 有機発光素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 極めて高効率で高輝度、高寿命の光出力を有する有機発光素子を提供する。

【解決手段】 陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が下記一般式

[I] で示される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機発光素子。



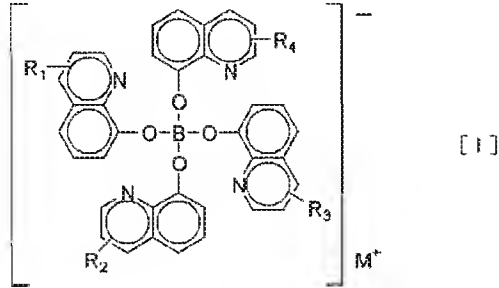
[I]

【特許請求の範囲】

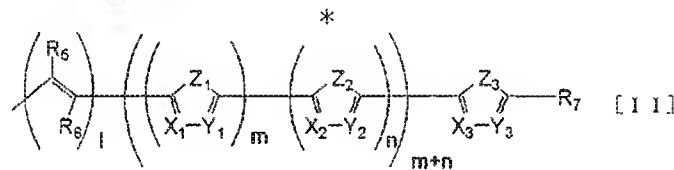
【請求項1】 陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が下記一般式

〔1〕で示される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機発光素子。

【化1】



〔1〕



〔11〕

(式中、 R_5 、 R_6 、および R_7 は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはニトロ基を表わし、 R_5 、 R_6 、および R_7 は、同じであっても異なってもよい。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 Y_1 、 Y_2 および Y_3 は、窒素原子あるいはC-R₈を表わし、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 Y_1 、 Y_2 および Y_3 は、同じであっても異なってもよい。 Z_1 、 Z_2 および Z_3 は、-O-、-S-、-NR₉-、-Si(R₁₀)R₁₁-、-C(R₁₂)R₁₃-、-CH=CH-あるいは-C(H)=N-を表わし、 Z_1 、 Z_2 および Z_3 は、同じであっても異なってもよい。 R_8 、 R_9 、 R_{12} および R_{13} は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わす。 R_{12} および R_{13} は、同じであっても異なってもよい。 R_{10} および R_{11} は、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 R_{10} および R_{11} は同じであっても異なってもよい。 l は0または1、 m は0または1~20の整数、 n は0または1~20の整数、 $m+n$ は1~20の整数を表わす。)

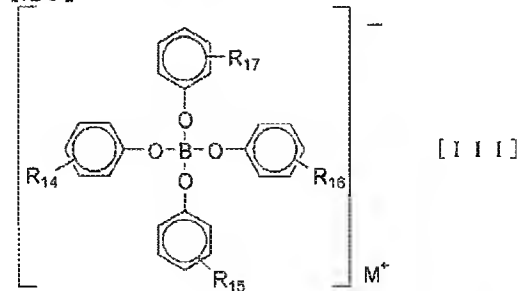
【請求項2】 陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を

* (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換あるいは無置換のアミノ基または下記一般式〔11〕の構造式からなる基を表わし、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも1つは、一般式〔11〕の構造式からなる基を表わす。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、同じであっても異なってもよい。 M は、リチウム、ナトリウムまたはカリウム原子を表わす。)

【化2】

含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が下記一般式〔111〕で示される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機発光素子。

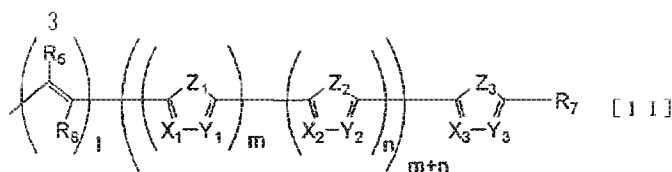
【化3】



〔111〕

(式中、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} および R_{17} は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換あるいは無置換のアミノ基または下記一般式〔11〕の構造式からなる基を表わす。 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} および R_{17} は、同じであっても異なってもよい。 M は、リチウム、ナトリウムまたはカリウム原子を表わす。)

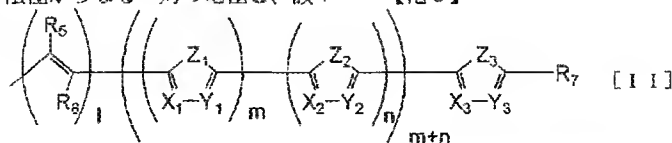
【化4】



(式中、 R_5 、 R_6 、および R_7 は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはニトロ基を表わし、 R_5 、 R_6 、および R_7 は、同じであっても異なってもよい。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 Y_1 、 Y_2 および Y_3 は、窒素原子あるいはC-Rを表わし、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 Y_1 、 Y_2 および Y_3 は、同じであっても異なってもよい。 Z_1 、 Z_2 および Z_3 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_9-$ 、 $-Si(R_{10})R_{11}-$ 、 $-C(R_{12})R_{13}-$ 、 $-CH=CH-$ あるいは $-CH=N-$ を表わし、 Z_1 、 Z_2 および Z_3 は、同じであっても異なってもよい。 R_8 、 R_9 、 R_{12} および R_{13} は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わす。 R_{12} および R_{13} は、同じであっても異なってもよい。 R_{10} および R_{11} は、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 R_{10} および R_{11} は同じであっても異なってもよい。 l は0または1、 m は0または1~20の整数、 n は0または1~20の整数、 $m+n$ は1~20の整数を表わす。)

【請求項3】 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} および R_{17} の少なくとも1つが、前記一般式[11]の構造式からなる基であることを特徴とする請求項2に記載の有機発光素子。

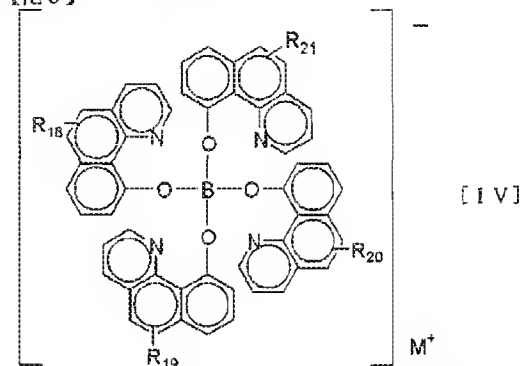
【請求項4】 陽極及び陰極からなる一対の電極と、該*



(式中、 R_5 、 R_6 、および R_7 は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはニトロ基を表わし、 R_5 、 R_6 、および R_7 は、同じであっても異なってもよい。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 Y_1 、 Y_2 および Y_3 は、窒素原子あるいはC-Rを表わし、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 Y_1 、 Y_2 および Y_3 は、同じであっても異なってもよい。 Z_1 、 Z_2 および Z_3 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_9-$ 、 $-Si(R_{10})R_{11}-$ 、 $-C(R_{12})R_{13}-$ 、 $-CH=CH-$ あるいは $-CH=N-$ を表わし、 Z_1 、 Z_2 および Z_3 は、同じであっても異なってもよい。 R_8 、 R_9 、 R_{12} および R_{13} は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置

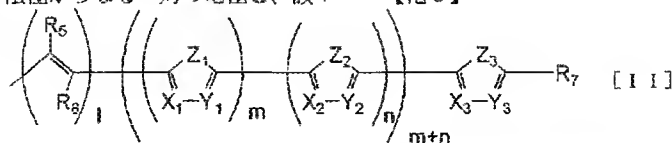
*一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が下記一般式[11]で示される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする有機発光素子。

【化5】



(式中、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} および R_{21} は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換あるいは無置換のアミノ基または下記一般式[11]の構造式からなる基を表わす。 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} および R_{21} は、同じであっても異なってもよい。 M は、リチウム、ナトリウムまたはカリウム原子を表わす。)

【化6】



換あるいは無置換の複素環基を表わす。 R_{12} および R_{13} は、同じであっても異なってもよい。 R_{10} および R_{11} は、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 R_{10} および R_{11} は同じであっても異なってもよい。 l は0または1、 m は0または1~20の整数、 n は0または1~20の整数、 $m+n$ は1~20の整数を表わす。)

【請求項5】 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} および R_{21} の少なくとも1つが、前記一般式[11]の構造式からなる基であることを特徴とする請求項4に記載の有機発光素子。

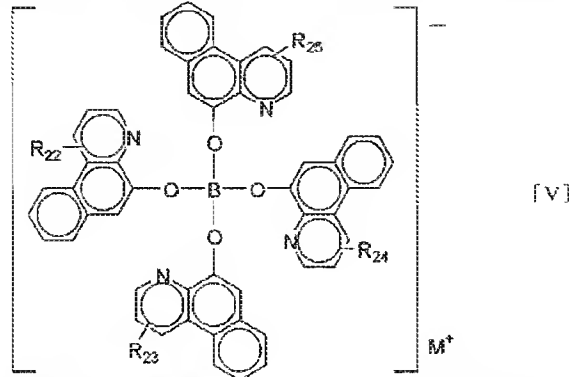
【請求項6】 陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記

有機化合物を含む層の少なくとも一層が下記一般式

*とを特徴とする有機発光素子。

〔V〕で示される化合物の少なくとも一種を含有すること*

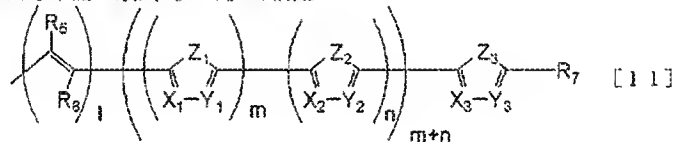
〔化7〕



(式中、R₂₂、R₂₃、R₂₄およびR₂₅は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換あるいは無置換のアミノ基または下記一般式〔I I〕の構造※

※式からなる基を表わす。R₂₂、R₂₃、R₂₄およびR₂₅は、同じであっても異なってもよい。Mは、リチウム、ナトリウムまたはカリウム原子を表わす。)

〔化8〕



(式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはニトロ基を表わし、R₅、R₆、およびR₇は、同じであっても異なってもよい。X₁、X₂、X₃、Y₁、Y₂およびY₃は、窒素原子あるいはC-R₈を表わし、X₁、X₂、X₃、Y₁、Y₂およびY₃は、同じであっても異なってもよい。Z₁、Z₂およびZ₃は、-O-、-S-、-NR₉-、-Si(R₁₀)(R₁₁)-、-C(R₁₂)(R₁₃)-、-CH=CH-あるいは-C≡N-を表わし、Z₁、Z₂およびZ₃は、同じであっても異なってもよい。R₈、R₉、R₁₂およびR₁₃は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わす。R₁₀およびR₁₁は、同じであっても異なってもよい。R₁₀およびR₁₁は、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、R₁₀およびR₁₁は同じであっても異なってもよい。iは0または1、mは0または1~20の整数、nは0または1~20の整数、m+nは1~20の整数を表わす。)

【請求項7】 R₂₂、R₂₃、R₂₄およびR₂₅の少なくとも1つが、前記一般式〔I I〕の構造式からなる基であることを特徴とする請求項6に記載の有機発光素子。

【請求項8】 一般式〔I I〕において、m+nが2~8の整数であることを特徴とする請求項1~7のいずれ

かに記載の有機発光素子。

【請求項9】 少なくとも電子注入層、電子輸送層または発光層が、前記一般式〔I〕、〔I I I〕、〔I V〕または〔V〕で示される化合物を含有することを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載の有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機発光素子に関し、詳しくは有機化合物を含む薄膜に電界を印加することにより光を放出する素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機発光素子は、陽極と陰極間に蛍光性有機化合物を含む薄膜を挟持させて、各電極から電子およびホール(正孔)を注入することにより、蛍光性化合物の励起子を生成させ、この励起子が基底状態にもどる際に放射される光を利用する素子である。

【0003】1987年コダック社の研究(Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987))では、陽極にITO、陰極にマグネシウム銀の合金をそれぞれ用い、電子輸送材料および発光材料としてアルミニウムキノリノール錯体を用い、ホール輸送材料にトリフェニルアミン誘導体を用いた機能分離型2層構成の素子で、10V程度の印加電圧において1000cd/m²程度の発光が報告されている。関連の特許としては、米国特許4,539,507号、米国特許4,720,432号、米国特許4,885,211号等が挙げられる。

【0004】また、蛍光性有機化合物の種類を変えることにより、紫外から赤外までの発光が可能であり、最近では様々な化合物の研究が活発に行われている。例えば、米国特許5,151,629号、米国特許5,409,783号、米国特許5,382,477号、特開平2-247278号公報、特開平3-255190号公報、特開平5-202356号公報、特開平9-202878号公報、特開平9-227576号公報等に記載されている。

【0005】さらに、上記のような低分子材料を用いた有機発光素子の他にも、共役系高分子を用いた有機発光素子が、ケンブリッジ大学のグループ(Nature, 347, 539 (1990))により報告されている。この報告ではポリフェニレンビニレン(PPV)を塗工系で成膜することにより、単層で発光を確認している。共役系高分子を用いた有機発光素子の関連特許としては、米国特許5,247,190号、米国特許5,514,878号、米国特許5,672,678号、特開平4-145192号公報、特開平5-247460号公報等が挙げられる。

【0006】このように有機発光素子における最近の進歩は著しく、その特徴は低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、薄型、軽量の発光デバイス化が可能であることから、広汎な用途への可能性を示唆している。

【0007】しかしながら、現状では更なる高輝度の光出力あるいは高変換効率が必要である。また、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気や湿気などによる劣化等の耐久性の面で未だ多くの問題がある。さらにはフルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合、色純度の良い青、緑、赤の発光が必要となるが、この問題に関してもまだ十分に解決されておらず、特に赤色発光が充分ではない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、極めて高効率で高輝度、高寿命の光出力を有する有機発光素子を提供することを目的とする。

【0009】また、発光波長に多様性があり、種々の発*

* 光色相を呈するが、特に、橙色、赤色などの発光色相を呈するとともに、極めて耐久性のある有機発光素子を提供することを目的とする。

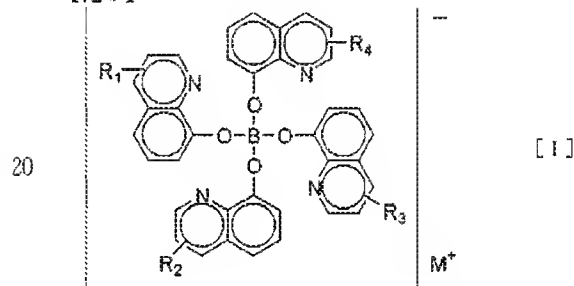
【0010】さらには、製造が容易でかつ比較的安価に作成可能な有機発光素子を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が下記一般式[1]で示される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする。

【0012】

【化9】



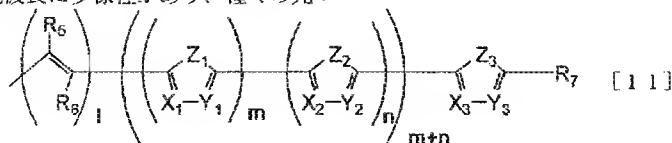
【0013】(式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、アルコキシル基、シアノ基、ニトロ基、置換あるいは無置換のアミノ基または下記一般式[1]の構造式からなる基を表わし、R₁、R₂、R₃およびR₄の少なくとも1つは、一般式[1]の構造式からなる基を表わす。

【0014】R₁、R₂、R₃およびR₄は、同じであっても異なってもよい。

【0015】Mは、リチウム、ナトリウムまたはカリウム原子を表わす。)

【0016】

【化10】



【0017】(式中、R₅、R₆、およびR₇は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、シアノ基またはニトロ基を表わし、R₅、R₆、およびR₇は、同じであっても異なってもよい。

【0018】X₁、X₂、X₃、Y₁、Y₂およびY₃は、窒素原子あるいはC-R₈を表わし、X₁、X₂、X₃、Y₁、Y₂およびY₃は、同じであっても異なってもよい。

【0019】Z₁、Z₂およびZ₃は、-O-、-S-、-NR₉-、-Si(R₁₀)R₁₁-、-C(R₁₂)R₁₃-

一、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ あるいは $-\text{CH}=\text{N}-$ を表わし、 Z_1 、 Z_2 および Z_3 は、同じであっても異なってもよい。

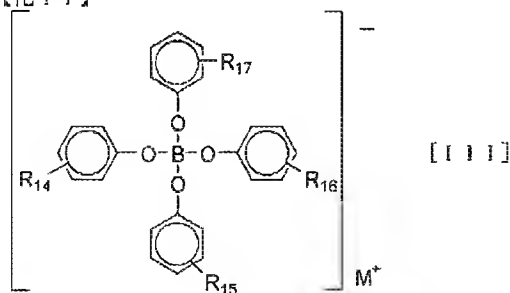
【0020】 R_8 、 R_9 、 R_{12} および R_{13} は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わす。 R_{12} および R_{13} は、同じであっても異なってもよい。

【0021】 R_{10} および R_{11} は、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、 R_{10} および R_{11} は同じであっても異なってもよい。

【0022】 l は0または1、 m は0または1~20の整数、 n は0または1~20の整数、 $m+n$ は1~20の整数、好ましくは2~8の整数を表わす。) また、本発明の他の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が下記一般式【11】で示される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とし、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} および R_{17} の少なくとも1つが、前記一般式【11】の構造式からなる基であることが、ガラス転移点が高くなり有機発光素子としての安定性が向上する、また発光波長が長波長化するなどの点で好ましい。

【0023】

【化11】



【0024】(式中、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} および R_{17} は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換あるいは無置換のアミノ基または前記一般式【11】の構造式からなる基を表わす。

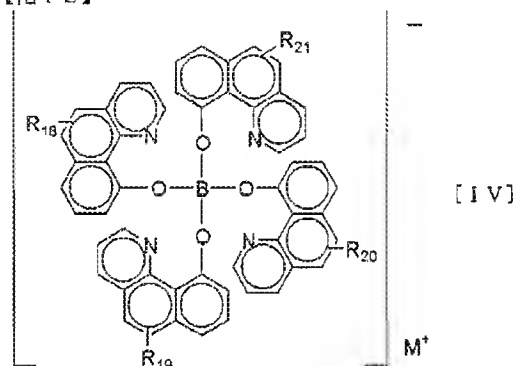
【0025】 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} および R_{17} は、同じであっても異なってもよい。

【0026】 M は、リチウム、ナトリウムまたはカリウム原子を表わす。) また、本発明の他の有機発光素子

は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が下記一般式【1V】で示される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とし、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} および R_{21} の少なくとも1つが、前記一般式【11】の構造式からなる基であることが、ガラス転移点が高くなり有機発光素子としての安定性が向上する、また発光波長が長波長化するなどの点で好ましい。

【0027】

【化12】



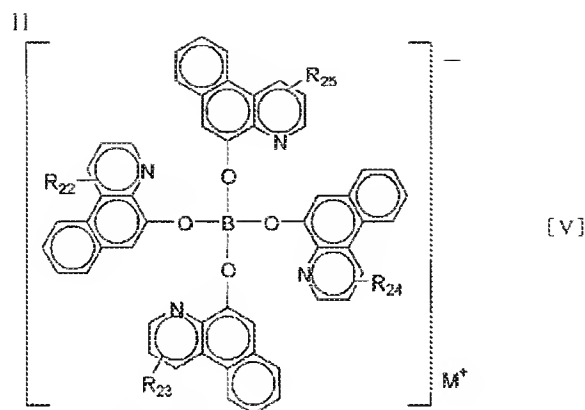
【0028】(式中、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} および R_{21} は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換あるいは無置換のアミノ基または前記一般式【11】の構造式からなる基を表わす。

【0029】 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} および R_{21} は、同じであっても異なってもよい。

【0030】 M は、リチウム、ナトリウムまたはカリウム原子を表わす。) また、本発明の他の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が下記一般式【V】で示される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とし、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} および R_{25} の少なくとも1つが、前記一般式【11】の構造式からなる基であることが、ガラス転移点が高くなり有機発光素子としての安定性が向上する、また発光波長が長波長化するなどの点で好ましい。

【0031】

【化13】



【0032】(式中、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} および R_{25} は、水素原子、アルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換あるいは無置換のアミノ基または前記一般式【11】の構造式からなる基を表わす。

【0033】 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} および R_{25} は、同じであっても異なってもよい。

【0034】Mは、リチウム、ナトリウムまたはカリウム原子を表わす。)

【0035】本発明の有機発光素子は、少なくとも電子注入層、電子輸送層または発光層が、前記一般式

【11】、【111】、【1V】または【V】で示される化合物を含有することが好ましい。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0037】まず、上記一般式【1】～【V】における置換基の具体例を以下に示す。

【0038】アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*ter*-ブチル基、オクチル基などが挙げられる。

【0039】アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

【0040】アリール基としては、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラリル

基、フェナントリル基、フルオレニル基などが挙げられる。

【0041】複素環基としては、チエニル基、ピロリル基、イミダジル基、フリル基、ピリジル基、インドリル基、キノリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾジアゾール基などが挙げられる。

【0042】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基などが挙げられる。

【0043】アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

【0044】上記置換基が有してもよい置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基、フェニル基、ナフチル基、アントラリル基などのアリール基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基などの複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基などのアミノ基が挙げられる。

【0045】また、一般式【11】で示される置換基としては、以下に示すようなものが挙げられる。

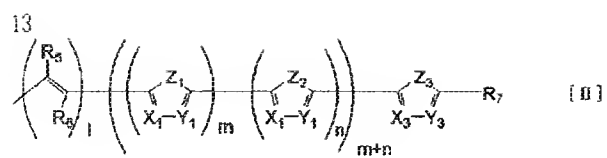
【0046】

【化14】

(8)

特開2003-77671

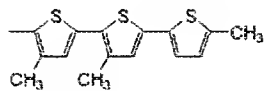
14



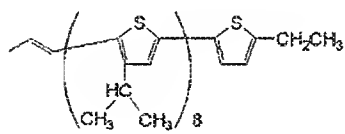
a-1



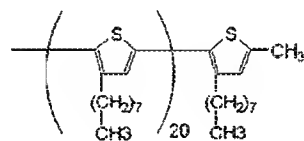
a-2



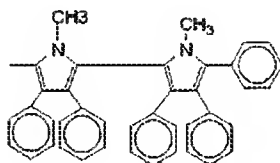
a-3



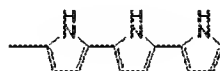
a-4



a-5



a-6

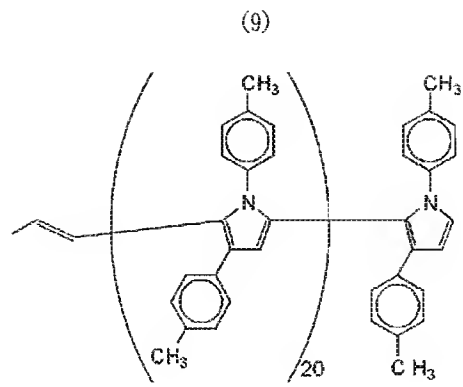


【0047】

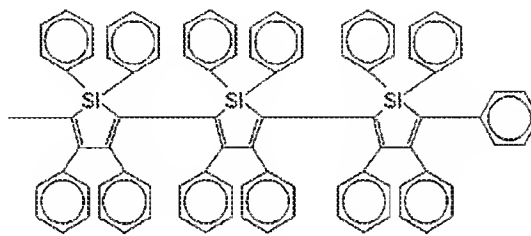
【化15】

15

a-7



a-8

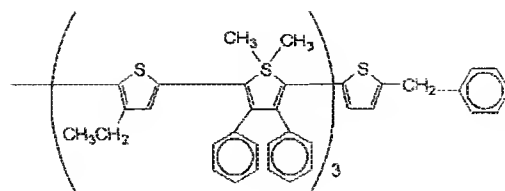


【0048】

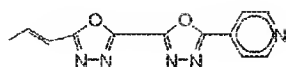
20 【化16】

17

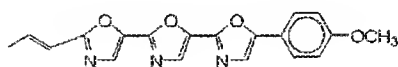
a-9



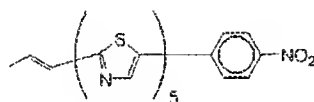
a-10



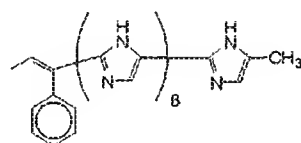
a-11



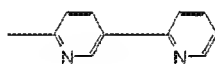
a-12



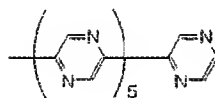
a-13



a-14



a-15

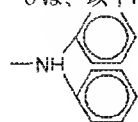


【0049】以下、一般式〔I〕、〔III〕、〔IV〕または〔V〕で示される化合物の代表例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、表1～4における置換基1～6は、以下に示す置換基であ*

＊る。

【0050】

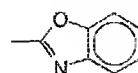
【化17】



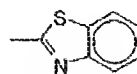
置換基1



置換基2



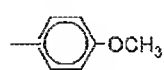
置換基3



置換基4



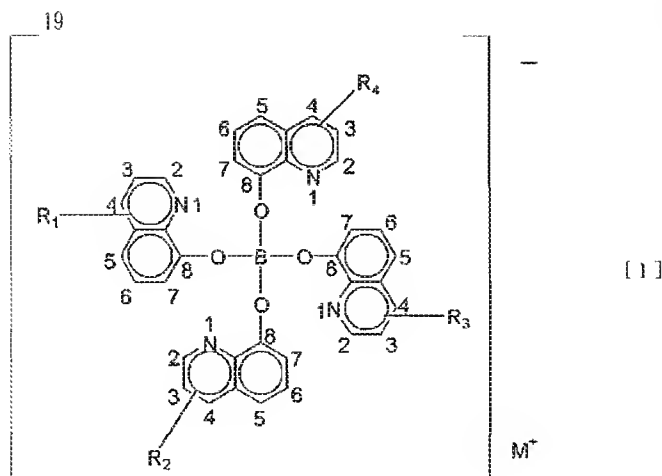
置換基5



置換基6

【0051】

【化18】



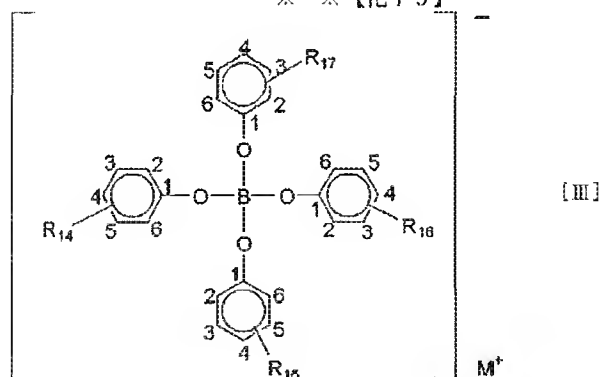
【0052】

* * 【表1】

化合物 NO.	R ₁		R ₂		R ₃		R ₄		M
	位置	基	位置	基	位置	基	位置	基	
[I]-1	2	(a-2)	2	(a-2)	2	(a-2)	2	(a-2)	Li
[I]-2	2	(a-3)	2	(a-3)	2	(a-3)	2	(a-3)	Li
[I]-3	4	(a-6)	4	(a-5)	4	(a-5)	4	(a-5)	Li
[I]-4	2	(a-8)	2	(a-8)	2	(a-8)	2	(a-8)	Li
[I]-5	6	(a-10)	6	(a-10)	6	(a-10)	6	(a-10)	K
[I]-6	2	(a-12)	2	(a-12)	2	(a-12)	2	(a-12)	Na
[I]-7	2	(a-14)	2	(a-14)	2	(a-14)	2	(a-14)	Li
[I]-8	2	(a-1)	2	(a-1)	—	H	—	H	Li
[I]-9	2	(a-13)	2	(a-13)	—	H	—	H	Li
[I]-10	2	(a-7)	—	H	—	H	—	H	Li

【0053】

* * 【化19】

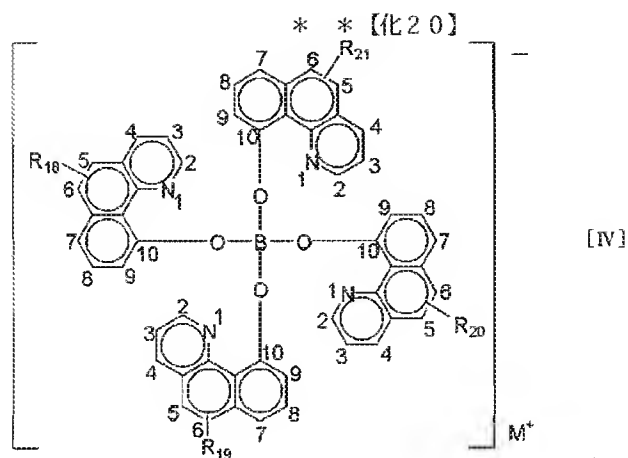


【0054】

★ ★ 【表2】

化合物 NO.	R ₁₄		R ₁₅		R ₁₆		R ₁₇		M
	位置	基	位置	基	位置	基	位置	基	
[III]-1	2	(a-1)	2	(a-1)	2	(a-1)	2	(a-1)	Li
[III]-2	2	(a-3)	2	(a-3)	2	(a-3)	2	(a-3)	Li
[III]-3	4	(a-6)	4	(a-6)	4	(a-6)	4	(a-6)	Li
[III]-4	4	(a-9)	4	(a-9)	4	(a-9)	4	(a-9)	Li
[III]-5	2	(a-11)	2	(a-11)	2	(a-11)	2	(a-11)	K
[III]-6	4	(a-4)	4	(a-4)	4	(a-4)	4	(a-4)	Li
[III]-7	4	置換基1	4	置換基1	4	置換基2	4	置換基2	Na
[III]-8	2	置換基3	2	置換基3	2	置換基3	2	置換基3	Li
[III]-9	2	置換基4	2	置換基4	2	置換基4	2	置換基4	Li
[III]-10	2	置換基5	2	置換基5	2	置換基5	2	置換基5	Li

【0055】



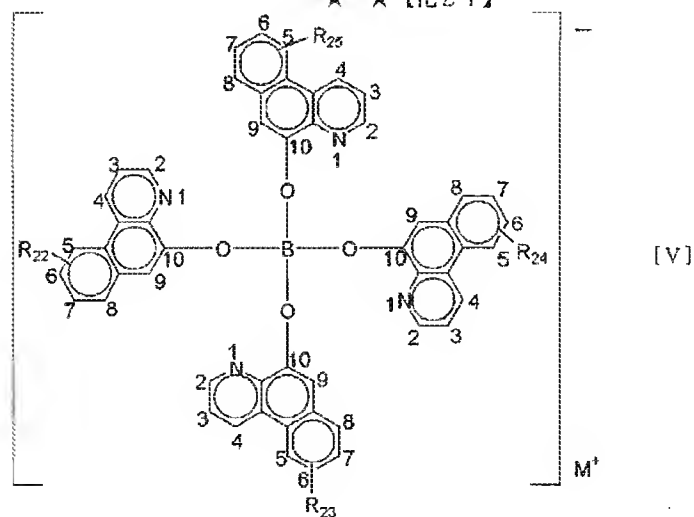
【0056】

* * 【表3】

化合物 NO.	R ₁₉		R ₁₉		R ₂₀		R ₂₁		M
	位置	基	位置	基	位置	基	位置	基	
[IV]-1	2	(a-2)	2	(a-2)	2	(a-2)	2	(a-2)	Li
[IV]-2	4	(a-5)	4	(a-5)	4	(a-5)	4	(a-5)	K
[IV]-3	2	(a-8)	2	(a-8)	2	(a-6)	2	(a-8)	Li
[IV]-4	7	(a-13)	7	(a-13)	7	(a-13)	7	(a-13)	Na
[IV]-5	2	(a-15)	2	(a-15)	2	(a-15)	2	(a-15)	Li
[IV]-6	2	(a-3)	2	(a-3)	—	H	—	H	Li
[IV]-7	—	H	—	H	—	H	—	H	Li
[IV]-8	5	NO ₂	5	NO ₂	5	NO ₂	5	NO ₂	Li
[IV]-9	4	置換基 6	4	置換基 6	4	置換基 6	4	置換基 6	Li
[IV]-10	7	置換基 8	7	置換基 8	7	置換基 3	7	置換基 3	Li

【0057】

* * 【化21】



【0058】

【表4】

化合物 NO.	R ₂₂		R ₂₃		R ₂₄		R ₂₅		M
	位置	基	位置	基	位置	基	位置	基	
[V]-1	8	(a-1)	2	(a-1)	2	(a-1)	2	(a-1)	Li
[V]-2	2	(a-3)	2	(a-3)	2	(a-3)	2	(a-3)	Li
[V]-3	4	(a-9)	4	(a-9)	4	(a-9)	4	(a-9)	Na
[V]-4	8	(a-12)	8	(a-12)	8	(a-12)	8	(a-12)	K
[V]-5	2	(a-4)	2	(a-4)	—	H	—	H	Li
[V]-6	4	(a-7)	—	H	—	H	—	H	Li
[V]-7	—	H	—	H	—	H	—	H	Li
[V]-8	7	OCH ₃	7	OCH ₃	7	OCH ₃	7	OCH ₃	Li
[V]-9	4	CN	4	CN	4	CN	4	CN	Li
[V]-10	2	置換基 4	2	置換基 4	2	置換基 4	2	置換基 4	Li

【0059】次に、本発明の有機発光素子について図面に沿って説明する。

【0060】図1は本発明の有機発光素子の一例を示す断面図である。図1は基板1上に陽極2、発光層3及び陰極4を順次設けた構成のものである。ここで使用する発光素子はそれ自体でホール輸送能、エレクトロン輸送能及び発光性の性能を単一で有している場合や、それぞれの特性を有する化合物を混ぜて使う場合に有用である。

【0061】図2は本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図2は基板1上に陽極2、ホール輸送層5、電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成のものである。この場合、発光物質はホール輸送性かあるいは電子輸送性のいずれかあるいは両方の機能を有している材料をそれぞれの層に使い、発光性の無い単なるホール輸送物質あるいは電子輸送物質と組み合わせて用いる場合に有用である。また、この場合、発光層3はホール輸送層5あるいは電子輸送層6のいずれかから成る。

【0062】図3は本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図3は基板1上に陽極2、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成のものである。これはキャリア輸送と発光の機能を分離したものであり、ホール輸送性、電子輸送性、発光性の各特性を有した化合物と適時組み合わせて用いられ極めて材料選択の自由度が増すとともに、発光波長を異にする種々の化合物が使用できるため、発光色相の多様化が可能になる。さらに、中央の発光層3に各キャリアあるいは励起子を有効に閉じこめて発光効率の向上を図ることも可能になる。

【0063】図4は本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図4は基板1上に陽極2、ホール輸送層5、電子輸送層6、電子注入層7及び陰極4を順次設けた構成のものである。これは陰極4から電子輸送層6へ電子を効率よく注入させるために電子注入層7

を設けたもので、陰極4からの電子注入と電子輸送の機能を分離したものである。

【0064】ただし、図1～4はあくまでごく基本的な素子構成であり、本発明の化合物を用いた有機発光素子の構成はこれらに限定されるものではない。例えば、電極と有機層界面に絶縁性層を設ける、接着層あるいは干渉層を設ける、ホール輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる2層から構成されるなど多様な層構成をとることができる。

【0065】本発明に用いられる一般式[I]、[II]、[IV]または[V]で示される化合物は、従来の化合物に比べ、電子注入性、電子輸送性、発光性および耐久性の優れた化合物であり、図1～図4のいずれの形態をも使用することができる。

【0066】特に、本発明の一般式[I]、[II]、[IV]または[V]で示される化合物を用いた有機層は、電子注入層、電子輸送層および発光層として有用であり、また真空蒸着法や溶液塗布法などによって形成した層は結晶化などが起こりにくく、経時安定性に優れている。

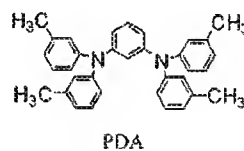
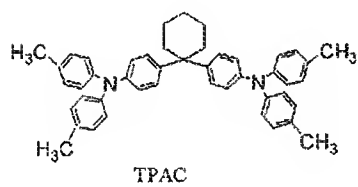
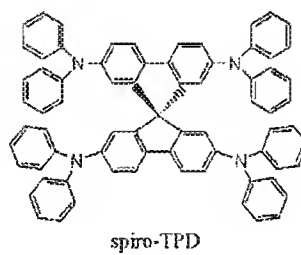
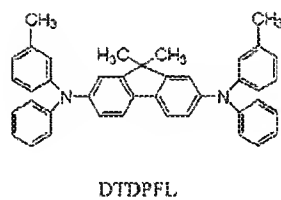
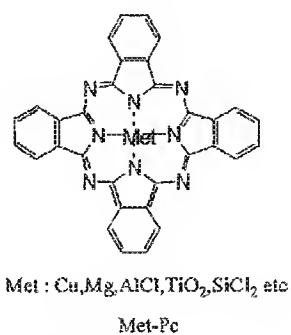
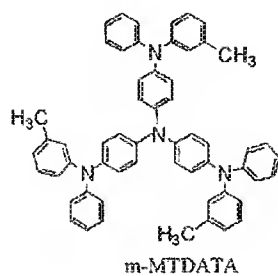
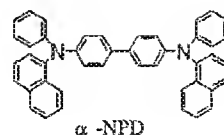
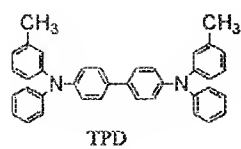
【0067】本発明の有機発光素子においては、一般式[I]、[II]、[IV]または[V]で示される化合物を真空蒸着法や溶液塗布法により陽極2及び陰極4の間に形成する。その有機層の厚みは10μmより薄く、好ましくは0.5μm以下、より好ましくは0.01～0.5μmの厚みに薄膜化することが好ましい。

【0068】本発明においては、電子注入層、電子輸送層および発光層の構成成分として一般式[I]、[II]、[IV]または[V]で示される化合物を好適に用いるものであるが、これまで知られているホール輸送性化合物、発光性化合物、あるいは電子輸送性化合物等を必要に応じて一緒に使用することもできる。

【0069】以下にこれらの化合物例を挙げる。

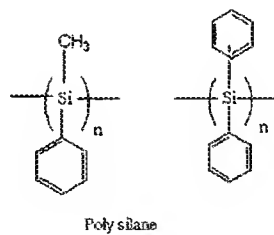
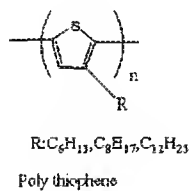
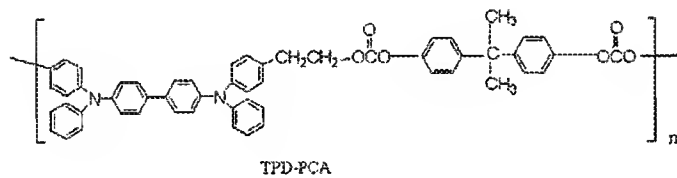
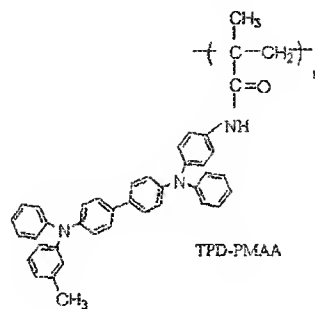
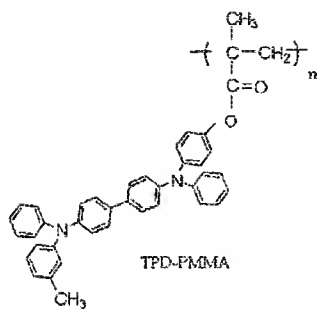
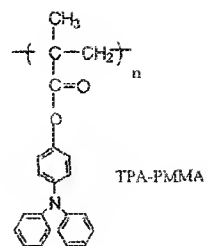
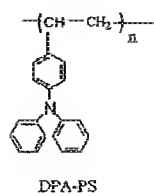
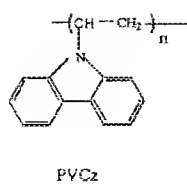
【0070】

【化22】



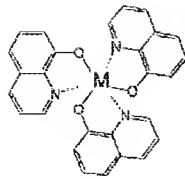
【0071】

【化23】

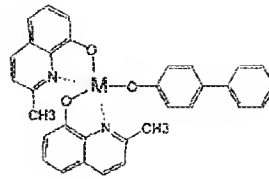


【0072】

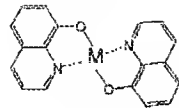
【化24】



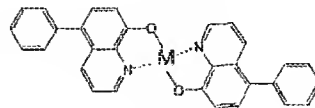
M: Al, Ga



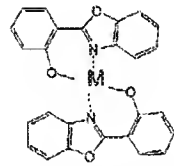
M: Al, Ga



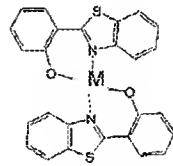
M: Zn, Mg, Be



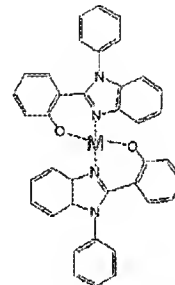
M: Zn, Mg, Be



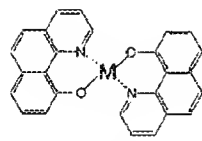
M: Zn, Mg, Be



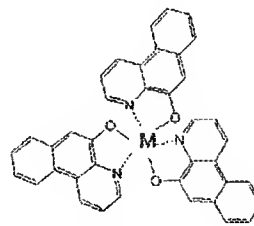
M: Zn, Mg, Be



M: Zn, Mg, Be



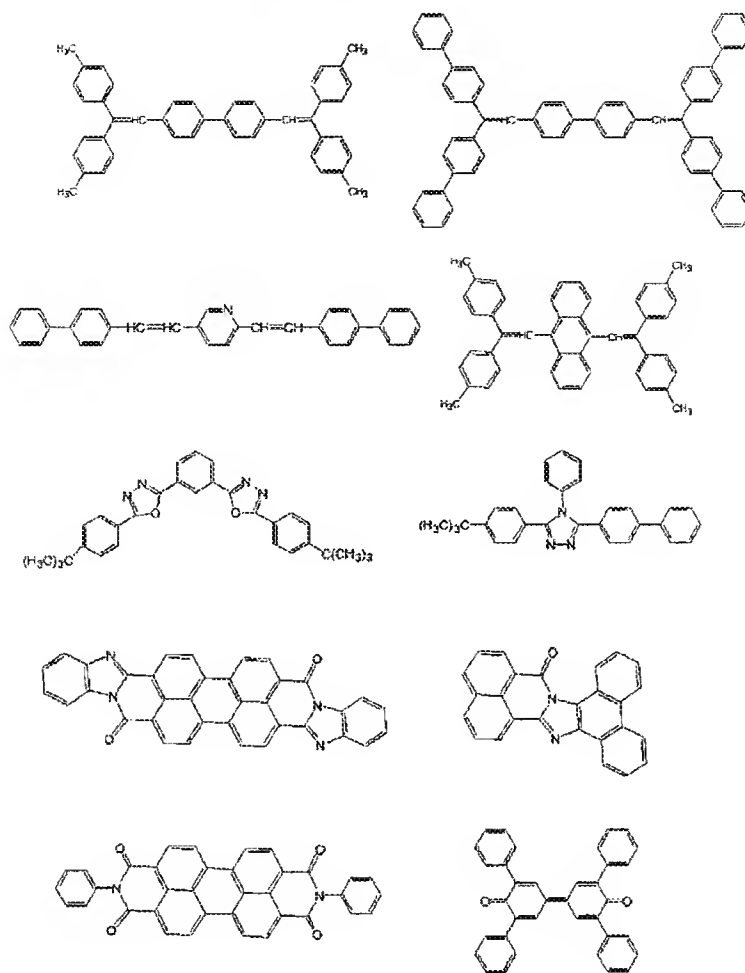
M: Zn, Mg, Be



M: Al, Ga

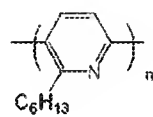
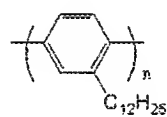
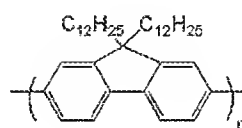
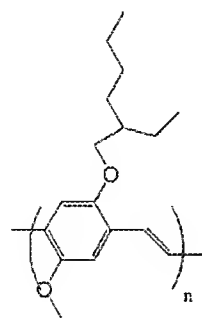
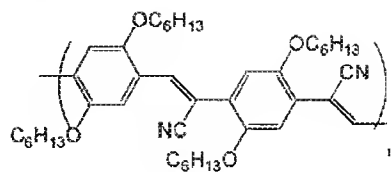
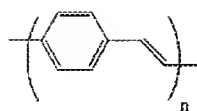
【0073】

【化25】



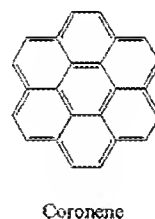
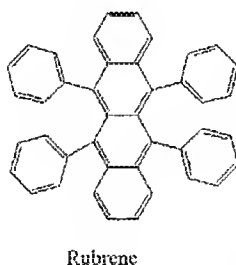
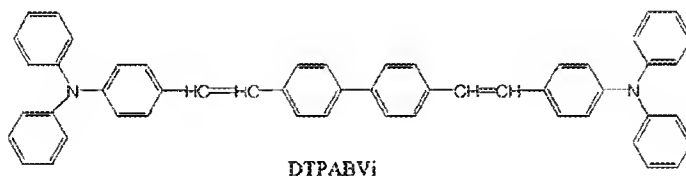
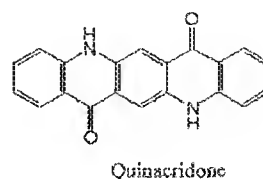
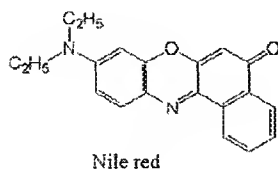
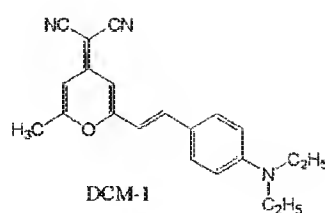
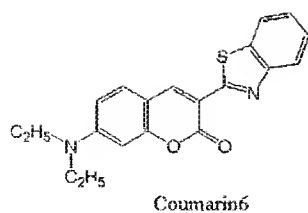
【0074】

【化26】



【0075】

【化27】



【0076】本発明の有機発光素子において、一般式 [I]、[I I I]、[I V] または [V] で示される化合物を含有する層およびその他の有機化合物を含む層は、一般には真空蒸着法あるいは、適当な溶媒に溶解させて塗布法により薄膜を形成する。特に塗布法で成膜する場合は、適当な結着樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。

【0077】上記結着樹脂としては広範囲な結着性樹脂より選択でき、たとえばポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリスルホン樹脂、尿素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独または共重合体ポリマーとして1種または2種以上混合してもよい。

【0078】陽極材料としては仕事関数になるべく大きなものがよく、例えば、金、白金、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム等の金属単体あるい

はこれらの合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化錫インジウム (ITO)、酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物が使用できる。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィド等の導電性ポリマーも使用できる。これらの電極物質は単独で用いてもよく、複数併用することもできる。

【0079】一方、陰極材料としては仕事関数の小さなものがよく、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、銀、鉛、錫、クロム等の金属単体あるいは複数の合金として用いることができる。酸化錫インジウム (ITO) 等の金属酸化物の利用も可能である。また、陰極は一層構成でもよく、多層構成をとることもできる。

【0080】本発明で用いる基板としては、特に限定するものではないが、金属製基板、セラミックス製基板等の不透明性基板、ガラス、石英、プラスチックシート等の透明性基板が用いられる。また、基板にカラーフィルター膜、蛍光色変換フィルター膜、誘電体反射膜などを用いて発色光をコントロールする事も可能である。

【0081】なお、作成した素子に対して、酸素や水分

等との接触を防止する目的で保護層あるいは封止層を設けることもできる。保護層としては、ダイヤモンド薄膜、金属酸化物、金属窒化物等の無機材料膜、フッ素樹脂、ポリパラキシレン、ポリエチレン、シリコン樹脂、ポリスチレン樹脂等の高分子膜、さらには、光硬化性樹脂等が挙げられる。また、ガラス、気体不透過性フィルム、金属などをカバーし、適当な封止樹脂により素子自体をパッケージングすることもできる。

【0082】

【実施例】以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明していくが、本発明はこれらに限定されるものではない。

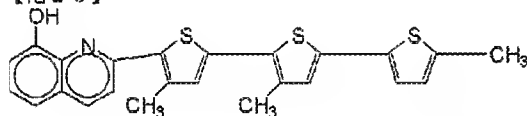
【0083】 [合成例]

例示化合物No. 1-1の合成例

100ml三口フラスコに、EtOH 50ml, LiBH₄ 0.1g (4.6mmol) および下記化合物 7.7g (18.4mmol) を入れ室温で3時間撹拌した後、析出した結晶を濾取しEtOHで数回洗浄し乾燥し、例示化合物No. 1-1を5.6g (収率72%) 得た。

【0084】

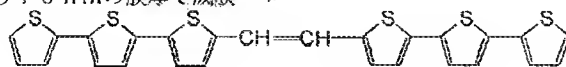
【化28】



【0085】 [実施例1] 図2に示す構造の素子を作成した。

【0086】基板1としてのガラス基板上に陽極2としての酸化錫インジウム (ITO) をスパッタ法にて120nmの膜厚で成膜したものを透明導電性支持基板として用いた。これをアセトン、イソプロピルアルコール (IPA) で順次超音波洗浄し、IPAで煮沸洗浄、乾燥をした。さらに、UV/オゾン洗浄したものを透明導電性支持基板として使用した。

【0087】透明導電性支持基板上に下記構造式で示される化合物を真空蒸着法により70nmの膜厚で成膜 *

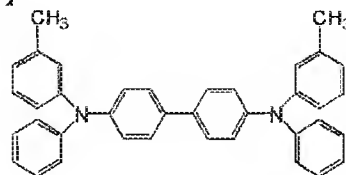


【0095】

* し、ホール輸送層5を形成した。さらに例示化合物No. 1-1で示される化合物を真空蒸着法により70nmの膜厚で成膜し、電子輸送層6を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は0.2~0.3 nm/secの条件で成膜した。

【0088】

【化29】



【0089】次に、アルミニウムとリチウム (リチウム濃度1原子%) からなる蒸着材料を用いて、上記有機層の上に、真空蒸着法により厚さ150nmの金属層膜 (陰極4) を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は1.0~1.2 nm/secの条件で成膜した。

20 【0090】この様にして得られた素子に、ITO電極を正極、Al-Li電極を負極にして、8Vの直流電圧を印加すると9.0mA/cm²の電流密度で電流が素子に流れ、670cd/m²の輝度で赤色の発光が観測された。

【0091】さらに、窒素雰囲気下で電流密度を7.0mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度550cd/m²から100時間後520cd/m²と輝度劣化は小さかった。

【0092】 [実施例2~20、比較例1] 例示化合物No. 1-1に代えて、表5に示す化合物を用いた他は実施例1と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表5に示す。

【0093】尚、比較化合物No. 1は、下記構造式で示される化合物である。

【0094】

【化30】

40 【表5】

	例示化合物 No.	初期		耐久(電流密度 7.0mA/cm ²)	
		印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	初期輝度 (cd/m ²)	100 時間後輝度 (cd/m ²)
実施例 1	I-1	8	670	660	620
実施例 2	I-2	8	660	580	490
実施例 3	I-4	8	640	580	470
実施例 4	I-7	8	370	320	280
実施例 5	I-9	8	400	360	310
実施例 6	II-1	8	410	360	320
実施例 7	II-3	8	480	430	380
実施例 8	II-4	8	500	450	410
実施例 9	II-7	8	220	190	150
実施例 10	II-9	8	270	230	200
実施例 11	IV-1	8	690	560	500
実施例 12	IV-4	8	570	500	440
実施例 13	IV-5	8	430	380	330
実施例 14	IV-7	8	250	220	190
実施例 15	IV-9	8	220	240	200
実施例 16	V-2	8	630	510	480
実施例 17	V-3	8	630	530	490
実施例 18	V-5	8	370	330	300
実施例 19	V-7	8	260	230	190
実施例 20	V-9	8	280	250	200
比較例 1	比較 No. 1	8	20	15	発光せず

【0096】[実施例21] 図2に示す構造の素子を作成した。

【0097】実施例1と同様に、透明導電性支持基板上にホール輸送層5を形成した。

【0098】さらに例示化合物No. I-6で示される化合物およびアルミニウムトリスキノリノール(重錫比1:20)を真空蒸着法により70nmの膜厚で成膜し、電子輸送層6を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は0.2~0.3 nm/secの条件で成膜した。

【0099】次に、実施例1と同様に、陰極4を形成した。

【0100】この様にして得られた素子に、ITO電極を正極、Al-Li電極を負極にして、8Vの直流電圧*

を印加すると 10.0 mA/cm^2 の電流密度で電流が素子に流れ、 880 cd/m^2 の輝度で橙色の発光が観測された。

【0101】さらに、窒素雰囲気下で電流密度を 7.0 mA/cm^2 に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度 730 cd/m^2 から100時間後 670 cd/m^2 と輝度劣化は小さかった。

【0102】[実施例22~30、比較例2] 例示化合物No. I-6に代えて、表6に示す化合物を用いた他は実施例21と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表6に示す。

【0103】

【表6】

	例示化合物 No.	初期		耐久(電流密度 7.0mA/cm ²)	
		印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	初期輝度 (cd/m ²)	100 時間後輝度 (cd/m ²)
実施例 21	I-6	8	880	730	670
実施例 22	I-8	8	640	580	530
実施例 23	II-2	8	970	810	760
実施例 24	II-6	8	650	600	560
実施例 25	II-8	8	490	450	400
実施例 26	IV-2	8	620	570	520
実施例 27	IV-8	8	470	440	400
実施例 28	V-1	8	630	470	440
実施例 29	V-4	8	710	620	550
実施例 30	V-10	8	500	450	390
比較例 2	比較 No. 1	8	220	180	50

【0104】[実施例31] 図3に示す構造の素子を作成した。

【0105】実施例1と同様に、透明導電性支持基板上にホール輸送層5を形成した。

【0106】次に、アルミニウムトリスキノリノールを真空蒸着法により30nmの膜厚で成膜し、発光層3を形成した。さらに例示化合物No. IV-3で示される化合物を真空蒸着法により50nmの膜厚で成膜し、電子輸送層6を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4}

Pa、成膜速度は0.2~0.3 nm/secの条件で成膜した。

【0107】次に、実施例1と同様に、陰極4を形成した。

【0108】この様にして得られた素子に、ITO電極を正極、Al-Li電極を負極にして、10Vの直流電圧を印加すると 11.5 mA/cm^2 の電流密度で電流が素子に流れ、 1180 cd/m^2 の輝度で黄色の発光が観測された。

【0109】さらに、窒素雰囲気下で電流密度を 10.0 mA/cm^2 に保ち 100 時間電圧を印加したところ、初期輝度 1050 cd/m^2 から 100 時間後 960 cd/m^2 と輝度劣化は小さかった。

【0110】〔実施例 32~40、比較例 3〕例示化合物*

	例示化合物 No.	初期		耐久(電流密度 10 mA/cm^2)	
		印加電圧 (V)	輝度 (cd/m^2)	初期輝度 (cd/m^2)	100 時間後輝度 (cd/m^2)
実施例 31	IV-3	10	1180	1050	960
実施例 32	I-3	10	910	830	760
実施例 33	I-6	10	930	810	750
実施例 34	I-10	10	790	720	650
実施例 35	III-5	10	1230	1100	980
実施例 36	III-10	10	730	680	640
実施例 37	IV-6	10	1180	1070	1000
実施例 38	IV-9	10	830	760	690
実施例 39	V-6	10	900	800	730
実施例 40	V-8	10	790	710	670
比較例 3	比較 No.1	10	60	40	10

* 物 No. I V-3 に代えて、表 7 に示す化合物を用いた他は実施例 31 と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。結果を表 7 に示す。

【0111】

【表 7】

【0112】

【発明の効果】本発明の一般式 [I]、[III]、[IV] または [V] で示される化合物を用いた有機発光素子は、低い印加電圧で高輝度な発光が得られ、耐久性にも優れている。

【0113】特に、本発明の一般式 [I]、[III]、[IV] または [V] で示される化合物を用いた有機層は、電子輸送層や発光層として優れている。

【0114】さらに、素子の作成も真空蒸着あるいはキャスト法等を用いて作成可能であり、比較的安価で大面積の素子を容易に作成できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明における有機発光素子の一例を示す断面図である。

※ 【図 2】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

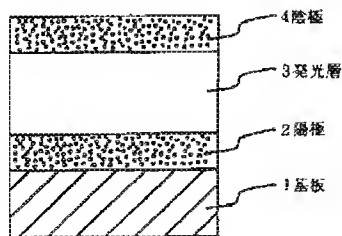
【図 3】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

20 【図 4】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

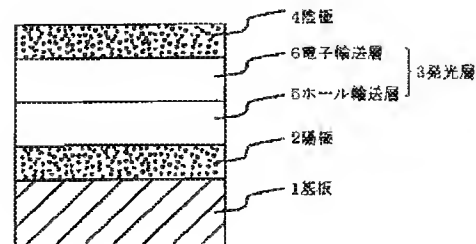
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 発光層
- 4 陰極
- 5 ホール輸送層
- 6 電子輸送層
- 7 電子注入層

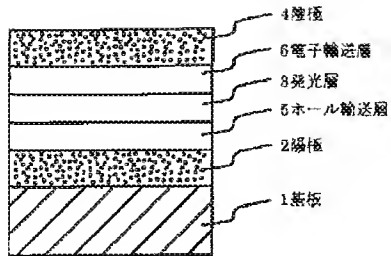
【図 1】



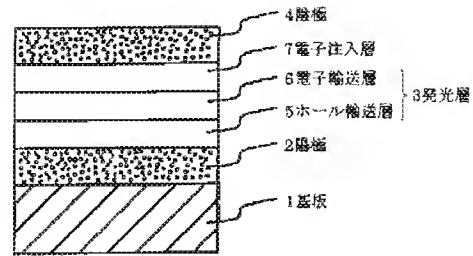
【図 2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 アンドリーセン スベン
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 上野 和則
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB04 AB11 AB18 CA01
CB01 DA01 DB03 EB00
4J032 BA04 BA14 BB04 BB05 BD01
BX02